

# RECUBRIMIENTOS NO CRISTALINOS EN ROCAS GRANITICAS DE GALICIA : PROPIEDADES E HIPOTESIS SOBRE SU ORIGEN .

E.García-Rodeja Gayoso (\*); M.Fernández García (\*);M.R.Bermejo Patiño (\*\*)  
F. Macías Vazquez (\*).

(\* ) Edafología y Geología. Facultad de Biología.Univ. Santiago .

(\*\*) Departamento de Química Inorgánica .Facultad de Química .Univ. Santiago

## RESUMEN

La caracterización de nuevos recubrimientos de bajo grado de orden en macizos graníticos de Galicia y el estudio de algunas propiedades de éstos y de otros previamente descritos, confirma la hipótesis de la existencia de una serie continua de materiales cuya composición varía entre la de fosfatos de aluminio (variscita, evansita), aluminosilicatos poco ordenados (alofanos geológicos, haloisita) e hidróxidos de aluminio (gel de alúmina hidratado, gibbsita).

Del análisis de sus características y de algunas de sus propiedades como superficie específica, reacción frente a los aniones fluoruro y fosfato, solubilidad en diferentes extractantes, punto cero de carga, etc., se establecen y discuten diversas hipótesis sobre su origen. Se discuten además relaciones de equilibrio en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ , confrontándolas con los datos de aguas de escorrentía y solución del suelo.

## ABSTRACT.

The characterization of low order coatings that appear on granitic rocks of Galicia and the study of some of their properties confirm the existence of a continuous series between Al-phosphates (variscite, evansite), aluminium silicates (allophane, halloysite) and Al-hydroxides (criptogibbsite, gibbsite). Several hypothesis about their origin are discussed on the basis of properties like specific surface, reaction with fluoride and phosphate, PZC, solubility in different extractants, etc.. Finally, the theoretical equilibrium relations in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  are confronted with the composition of drainage waters and soil solution.

## INTRODUCCION.

La existencia de una serie de materiales de naturaleza no cristalina que aparecen formando costras en la superficie de diaclasas y pequeñas fracturas de rocas graníticas de Galicia ha sido señalada por diferentes autores (1,2, 3,4) . Estos recubrimientos presentan el aspecto de un gel desecado de espesor variable (generalmente inferior a 1 cm.) y disposición en bandas en corte perpendicular. Químicamente están formados por combinaciones de Al,P,Si y H<sub>2</sub>O en proporciones variables y, además de su carácter pobremente ordenado, destaca en su mineralogía la frecuencia con que se asocian a ellos pequeñas cantidades de gibbsita y/o filosilicatos 1:1 haloisíticos. Algunos de estos recubrimientos que prácticamente no poseen sílice han sido caracterizados como evansita (1,2) y otros, en los que es más abundante, se han considerado próximos a materiales descritos como alofanos geológicos (1)

La presencia de recubrimientos con estas características es muy frecuente en los macizos graníticos de Galicia. Se han citado en Negreira, Monte Louro (Muros) y Teis (Vigo) (1), Mondariz (2) y Entrimo(5) y los hemos encontrado en localidades muy diversas : Montes Louro , Medoña y Paxareiras (Muros) Monte Pedroso(Santiago), Monte Lapido y Rois (Padrón), Alto do Martelo (Noia) Figueiras y Monte Castelo (Viveiro), Hio (Cangas), entre otras. Hemos localizado también otras costras con apariencia de arcilla masiva de tonos blancuecinos o amarillentos constituidas predominantemente por haloisita y gibbsita en diferentes proporciones, asociadas a cantidades variables de componentes de menor orden (3).

En este trabajo se caracterizan recubrimientos aún no descritos y se estudian algunas de sus propiedades y las condiciones de los medios en que se forman, teniendo como objetivo final el establecer hipótesis sobre su origen.

## MATERIAL Y METODOS.

Se han utilizado 11 recubrimientos de bajo grado de orden y 4 con predominio de componentes cristalinos , cuya procedencia y características se resumen en la tabla 1, así como aguas de drenaje y solución de suelos de Monte Meda (Padrón) donde son frecuentes estos materiales. Para su caracterización mineralógica se han utilizado técnicas de difracción de rayos X , análisis

térmico diferencial y espectroscopía infrarroja sobre muestras en estado natural. El análisis químico se ha efectuado mediante digestión de las muestras, finamente pulverizadas, en reactores a presión, siguiendo la técnica descrita por Guitián Rivera (6). Como métodos de disolución selectiva para componentes de bajo grado de orden se han realizado extracciones con sosa 0.5N en ebullición (7), oxalato amónico tamponado a pH 3 (8), y carbonato sódico al 5% en extracciones sucesivas primero en frío y luego en caliente (9). Así mismo se han estudiado una serie de propiedades de los recubrimientos no cristalinos: pH en FNa (10), reactividad al FNa (11) y capacidad de fijación de P (12). La superficie específica se ha medido mediante fijación de EGME (13) y el punto cero de carga (PZC) de algunos recubrimientos se ha determinado empleando la técnica descrita por Van Raij y Peech (14).

-----

Tabla nº 1.- Algunas características de los recubrimientos seleccionados .

Muestra	Color	Fragilidad	Dureza	Gibbsita	Filos.1:1	Orden
M-1	Pardo 7,5YR6/8	F	< 2,5	P	P	bajo
M-3	Pardo fuerte 7,5YR5/6	F	< 2,5	P	P	bajo
M-4	Pardo fuerte 7,5YR5/6	F	< 2,5	P	-	bajo
M-5	Pardo rojizo 7,5YR5/8	F	< 2,5	P	T	bajo
F-2	Pardo amarillento 10YR6/8	F	< 2,5	P	-	bajo
L-2	Pardo amarillento 10YR6/8	F	< 2,5	P	-	bajo
A1	Blanco 10YR8/2	F	< 2,5	T	-	bajo
A1*	"	F	< 2,5	T	-	bajo
A4	Rosa 7,5YR8/4	F	< 2,5	P	-	bajo
A6	Blanco 10YR8/2	F	< 2,5	-	-	bajo
A7	Pardo pálido 10YR8/3	F	< 2,5	P	-	bajo
F3	Pardo muy pálido 10YR8/4	F	< 2,5	A	-	alto
F9	Amarillo pálido 2,5YR7/4	F	< 2,5	P	T	alto
F7	Pardo fuerte 7,5YR5/8	F	< 2,5	-	P	alto
A3	Blanco 10YR8/1	F	< 2,5	A	P	alto

-----  
P = Presente ; T = Trazas ; A = Abundante ; - = Ausente ; F = Frágil

## RESULTADOS

### Difracción de rayos X y Análisis Térmico Diferencial.

El carácter no o muy poco cristalino de la mayor parte de los recubrimientos estudiados se pone de manifiesto por sus diagramas de DRX y sus curvas de ATD.

En los diagramas de difracción de rayos X se distinguen únicamente dos bandas , una entre 7 y 11 Å , con máximo aproximadamente a 10 Å y otra, más pequeña, entre 2.8 y 4 Å , que falta en algunas ocasiones . A estas bandas se suelen asociar algunas difracciones poco intensas debidas a la presencia de trazas de cuarzo, gibbsita y/o halloisita.

Las curvas de ATD presentan únicamente dos efectos , uno endotérmico , muy intenso, entre 120 y 170 °C y otro exotérmico, bien definido , de 960 a 1050 °C . A estos se asocia a veces otro endotermo a 300 °C que se relaciona con la presencia de gibbsita .

Los rasgos señalados han sido descritos como característicos del alofano (15,16), pero también los presentan muestras caracterizadas como evansita.

En los recubrimientos donde predominan componentes cristalinos la composición mineralógica más frecuente es una mezcla de filosilicatos 1:1 y gibbsita en proporciones variables. La cristalinidad de los primeros es así mismo muy variada, como indican los índices de asimetría derivados de las curvas de ATD (entre 1.2 y 3.3). Asociados a estos materiales, especialmente a los mas ricos en gibbsita , se encuentran cantidades variables de componentes de bajo rango de orden cuya presencia es demostrada por la existencia en las curvas de ATD de pequeños efectos endotérmicos entre 350 y 450 °C , por pérdidas de peso de un 2 a un 7 % entre 105 y 200 °C y, como veremos , por algunas propiedades como la reacción frente al FNa y su solubilidad en determinados extractantes.

### Espectroscopía infrarroja.

Se ha prestado un especial interés al análisis de los espectros IR con objeto de tratar de conocer los tipos de enlaces que existen en los recubrimientos. Para ello se han considerado 5 zonas diferentes del espectro en las que aparecen los rasgos típicos de los aluminosilicatos. En la zona de los 3500 cm<sup>-1</sup> se dan vibraciones de tensión de los grupos OH estructurales y en

torno a los  $1640\text{ cm}^{-1}$  se producen las vibraciones de deformación ( $\delta$ ) de los enlaces OH así como los modos  $\delta\text{CH}_3 + \delta\text{CH}_2$  de sustancias orgánicas. De mayor interés es la zona sobre los  $1000\text{ cm}^{-1}$  que Farmer y Rusell (17) denominan de las vibraciones de retículo; en ella se producen los siguientes modos de vibración:  $\nu\text{Si-O}$ , asignada por Wada (18) a la región de  $1150\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu\text{Al-O}$ , que normalmente aparece por debajo de  $1070\text{ cm}^{-1}$  (en el caso de los aluminosilicatos la banda de esta zona suele ser una combinación de ambas, presentandose como una única banda cuya posición depende del predominio de enlaces Si-O ó Al-O) y las vibraciones de tensión del ión fosfato libre, sobre los  $1017\text{ cm}^{-1}$ , que pueden desdoblarse por pérdida de simetría hacia longitudes de onda mas bajas. En la zona en torno a los  $600\text{ cm}^{-1}$  se dan efectos debidos a las deformaciones Si-O-Al (19) y por debajo de  $550\text{ cm}^{-1}$  aparecen bandas debidas a deformaciones características de enlaces Si-O y los efectos a  $348\text{ cm}^{-1}$  que se han asignado a estructuras imogolíticas (20). Otros efectos que deben señalarse son las bandas fuertes y bien definidas a  $990$  y  $925\text{ cm}^{-1}$  que Farmer et al. (21) atribuyen a protoimogolita e imogolita y las situadas a  $915\text{ cm}^{-1}$  de  $\delta\text{Al-OH}$  y sobre  $800\text{ cm}^{-1}$  de  $\delta\text{Si-OH}$ .

Como principal característica de los espectros IR de los materiales estudiados debe señalarse que todos presentan bandas anchas, con máximos mal definidos que dificultan su interpretación. La posición de las principales bandas de absorción se resume en la tabla 2, en la que se incluyen para comparación las que presentan los recubrimientos con mayor cristalinidad (F3, F9 y F7).

La zona alta de los espectros,  $3500$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , es muy semejante en todas las muestras y similar a la que presentan materiales alofánicos. Las mayores diferencias y las mas importantes dificultades de interpretación se dan en la zona de las vibraciones del retículo:

En algunos de los recubrimientos (M1, M3, M4 y M5) aparece una banda muy ancha entre  $1100$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  que puede interpretarse como correspondiente a  $\nu\text{Si-O-Al}$ , pero es poco pronunciado el efecto de la sílice (hombro a  $1100\text{ cm}^{-1}$ ) y muy acentuado el efecto del ión fosfato y del enlace Al-O-Al (en torno a los  $1070\text{ cm}^{-1}$ ).

Las muestras F2 y L2 presentan una banda muy fuerte y ancha en las proximidades de  $1090$  y  $1010\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, que se asigna a la vibración Si-O-Al, con el efecto del ion fosfato poco pronunciado pues queda englobado

Tabla N° 2 .- Resumen de los espectros IR de los recubrimientos estudiados.

Muestra	3500 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ O-OH)	1600-1400 $\text{cm}^{-1}$ ( $\delta$ OH/ $\delta$ CH <sub>3</sub> + $\delta$ CH <sub>2</sub> )	( $\nu$ Si-O-Al	1000 $\text{cm}^{-1}$ , $\nu$ 3 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	600 $\text{cm}^{-1}$ ( $\delta$ Si-O-Al)	OTRAS
M1	3500 fa.	1640 ma	1100 h.	1040 mfa	980 hf	570 fa 420d.360d
M3	3490 fa.	1640 ma.	1105 h.	1040 mfa.	978 h.	570 fa. 420d.360d
M4	3508 fa	1650 ma.	1100 h.	1050 fa.	975 h.	560 fa. 420d.360d
M5	3480 fa.	1645 ma.	1100 h.	1070 fa.	-	570 fa. 420d.360d
F2	3420 fa	1650 ma.	-	1090 fa.	975 h.	560 fa. 420d.360d
L2	3500 fa.	1645 ma.	-	1010 fa.	980 h.	565 fa. 415d.358d
A1	3440 fa.	1650 m.	-	1090 fa.	980 fa.	565 fa. 420d.336d
A1*	3430 fa.	1650f.1405 d.	-	1000 fa.	980 fa.	570 fa. 425d.340d
A4	3450 fa.	1645 m.	-	1080 fa.	980 fa.	570 fa. 420d.340d
A6	3440 fa.	1650 m.	-	1075 fa.	-	560 fa. -
A7	3450 fa.	1650f.1405m.	-	1060 fa.	975 fa.	560 fa. 420d.
F3	3680m.3580f.3500mf.3430hf.	1660 da.	1100 hm.	1035 f.	915 m.	803d.560m.538m 470d.350md.
F9	3680m.3580f.3500mf.3430hf.	1660 da.	1130 hf.	1032 f.	915 m.	803d.565m.537m.474d.350d.
F7	3680m.3580h.3500mf.	1660 da.	1100 hf.	1040mf.1015 f.	916 f.	800d.750d.537m.470d.347d.

f = fuerte ; m = media ; d = débil ; h = hombro ; a = ancha .

dentro de esta banda . En los recubrimientos A1,A1\* , A4 y A7 se observan bandas anchas con máximos sobre  $1070\text{ cm}^{-1}$ , más o menos desplazados a longitudes de onda mayores o menores, que se atribuyen a la vibración Si-O-Al , y a  $980\text{ cm}^{-1}$  a la que podría contribuir el ión fosfato. Ambas bandas se unen en una más ancha con máximo a  $1070$  en la muestra A6.

Por último, todos los recubrimientos presentan efectos en la zona de  $570\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a deformaciones Si-O-Al y , excepto en la A6, a  $420$  y  $350\text{ cm}^{-1}$  asociadas a  $\delta$  Si-OH o a estructuras imogolíticas.

Con los datos expuestos resulta complicado discernir cuales son los tipos de enlace que predominan en las distintas muestras y, sobre todo , en relación a los P-O-Al y Si-O-Al , que deben esperarse en diferentes proporciones dada la composición química de los recubrimientos . La existencia de ambos enlaces se manifiesta en las curvas de ATD en los efectos exotérmicos a temperaturas altas .

#### Composición química . Métodos de disolución selectiva.

Como se ha señalado , P,Al,Si y  $\text{H}_2\text{O}$  son los componentes dominantes en los recubrimientos no cristalinos. El contenido en Al es bastante homogéneo (entre 29 y 35 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mientras que las cantidades de P y Si difieren mucho más entre las distintas muestras (6-22% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y 0.5-15.5 de  $\text{SiO}_2$ ) (Tabla 3) , originando una composición química que varía entre la de los alofanos geológicos , aluminosilicatos no cristalinos en los que es normal la presencia de P ( 22,23,24 y 25 ) habiéndose citado con frecuencia cantidades entre un 7 y un 11 % ( 25 ) , y la evansita . Los recubrimientos más ricos en sílice difieren de los alofanos en que poseen relaciones molares sílice/alúmina más bajas (entre 0.84 y 2.08 son las que se han citado para el alofano) mientras que en los que la sílice es escasa (M1, M4 y M5) las relaciones molares  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  son solo ligeramente más altas que las citadas para la evansita (2,26) (entre 2.25 y 2.95) y próximas a la relación teórica de 3.01 dada por Parga Pondal (2) .

Los recubrimientos en los que predominan los componentes cristalinos presentan una composición química relacionada con su mineralogía, el contenido en agua es inferior al de los no ordenados (3,27) y no se han detectado en ellos cantidades significativas de P.

Los resultados obtenidos en la aplicación de los métodos de disolución

Tabla N° 3.- Al, P y Si totales en los recubrimientos .

Muestra	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% SiO <sub>2</sub>	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
M1	34,0	1,5	15,75	0,07	3,03
M3	34,5	3,6	10,90	0,02	4,34
M4	32,4	1,5	14,29	0,08	3,12
M5	35,4	0,5	14,89	0,02	3,33
F2	32,2	5,5	8,45	0,30	5,26
L2	31,7	7,5	6,44	0,40	6,66
A1	31,0	14,0	14,13	0,77	3,03
A1*	30,1	15,5	15,69	0,87	2,68
A4	29,1	14,5	17,17	0,85	2,37
A6	29,5	8,0	22,17	0,46	1,86
A7	30,3	13,0	15,02	0,73	3,43
F3	47,2	19,5	-	0,70	-
F7	39,0	32,8	-	1,40	-
F9	42,5	28,0	-	1,30	-
A3	44,0	22,5	-	0,87	-

selectiva se presentan en la tabla 4. El tratamiento con NaOH disuelve prácticamente todo el Al (92 a 97 % del total) pero solo la mitad de la sílice (43 a 56 % del total ) o incluso menos, como es el caso de la muestra A6 donde únicamente se extrae un 25 % . En un recubrimiento en el que predominan las formas cristalinas (A3) se obtiene una baja solubilidad de la sílice (24 % ) y más alta del aluminio (71%), valores que se explican por la capacidad de la sosa de disolver gibbsita cristalina, abundante en esta muestra, y de actuar sobre filosilicatos 1:1 pobremente ordenados.

Con un método más selectivo , como la extracción con oxalato amónico tamponado, la solubilidad del aluminio sigue siendo alta (74-85%) excepto en la A6 donde solo llega a un 48 % y disminuye a medida que aumenta el contenido en P. La solubilidad de la sílice es bastante inferior (20-53%) , con su valor más bajo en el recubrimiento con menor cantidad de P. En este caso la acción sobre la muestra cristalina es mucho menos importante, pero la extracción de un 3 y un 4 % del aluminio y la sílice totales muestra la existencia de formas pobremente ordenadas.

Utilizando la extracción con CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> en frío y caliente, las cantidades disueltas en frío (4 tratamientos) son próximos a las obtenidas con sosa en el caso de la sílice e intermedias entre las que se obtienen con oxalato y

Tabla nº 4.- Extracciones con NaOH, oxalato y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> expresadas en porcentaje del total .

Muestra	Oxalato			Na OH			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>					
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
							Frio			Frio + Caliente		
A1	78	53	0,52	90	56	0,28	86,5	48,9	0,43	95,1	82,6	0,67
A1*	84	45	0,47	97	43	0,39	89,6	44,2	0,43	98,5	88,4	0,78
A4	85	41	0,41	92	47	0,43	87,1	47,1	0,46	93,6	91,4	0,83
A6	48	20	0,19	97	25	0,12	96,1	26,9	0,13	96,1	75,0	0,36
A7	74	35	0,34	93	52	0,40	89,0	46,0	0,38	95,2	75,6	0,58
A3	4	3	0,72	71	24	0,29	5,1	7,6	1,28	59,3	34,2	0,98

Tabla nº 5 - Reacción con el FNa

Muestra	pH FNa		Superficie específica m <sup>2</sup> / g	Reactividad al FNa	
	2 min.	60 min.		meq OH <sup>-</sup> /100gr.	meq OH <sup>-</sup> / 100 m <sup>2</sup>
M1	12,00	12,12	265	382	1,44
M3	12,05	12,15	227	967	4,26
M4	12,00	12,12	214	413	1,71
M5	12,00	12,15	217	525	2,41
F2	11,49	12,09	127	1182	9,30
L2	11,70	11,85	86	898	10,50
A1	10,45	11,60	322	446	1,38
A1*	10,40	11,65	361	820	2,27
A4	10,05	11,55	376	603	1,60
A6	9,80	11,50	323	297	0,92
A7	10,80	11,70	353	293	0,83
F3	11,60	12,02	91	291	3,18
F7	11,29	12,02	109	325	2,98
F9	11,20	11,55	138	178	1,28
A3	9,15	9,75	93	136	1,46

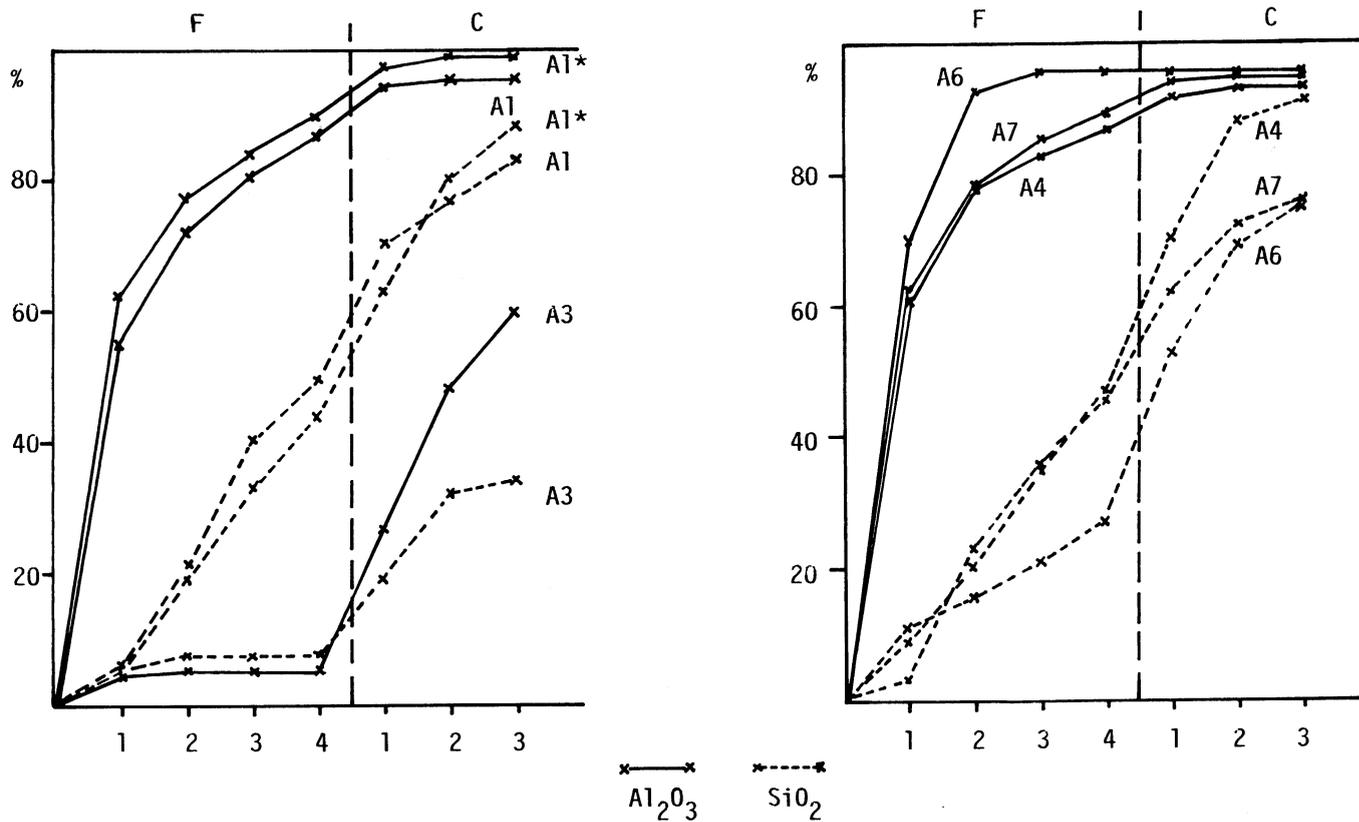


Figura 1 .-CURVAS ACUMULATIVAS DE EXTRACCION CON  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  5% .(Expresados en % del total)

F : Extracciones en frío  
C : Extracciones en caliente

con sosa para el Al. Tras 3 extracciones adicionales en caliente se disuelve prácticamente todo el Al (mas del 93 %) y una proporción considerable de la sílice (75-92%).

Las curvas acumulativas de extracción de los componentes no cristalinos (fig.1) muestran un crecimiento bastante progresivo del Al a partir del primer tratamiento en frío , disolviéndose el resto del Al extraíble durante el primer tratamiento en caliente (en la muestra A6 todo el aluminio soluble es extraído con 3 tratamientos en frío ). La disolución de la sílice es muy continúa tanto en frío como en caliente , correspondiendo la menor solubilidad en frío a la muestra A6.

Además de la elevada solubilidad del aluminio con los tratamientos utilizados, uno de los aspectos más destacables es la gran homogeneidad en la cantidad de sílice que extraen todos ellos. Con sosa, oxalato y  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  en frío se disuelven cantidades muy parecidas de  $\text{SiO}_2$  que oscilan entre el 35 y el 56 % del total en Al, Al\* , A4 y A7 y entre el 20 y el 27 % en la A6. Las relaciones molares sílice/alúmina son muy parecidas en todos los casos: 0.3-0.4 en las citadas en primer lugar y 0.1-0.2 en A6 . Estos hechos parecen indicar que la sílice es parte de componentes diferentes; la menos soluble, que no es disuelta por sosa en ebullición y parcialmente en carbonato sódico en caliente, podría estar en forma de cuarzo, que se identifica en pequeñas cantidades en los diagramas de DRX y en los residuos que quedan tras tratamientos sucesivos con ClH y NaOH y, en un porcentaje más elevado, formando un componente de mayor solubilidad y poco cristalino dada su falta de efectos acusados en los diagramas de DRX (quizás ~~de~~ cristobalita) . El resto de los constituyentes , Al, P y la mitad o menos de silicio, formarían bien un componente individualizado bien una mezcla cuya naturaleza es difícil de establecer.

#### Reacción con el FNa.

La elevación del pH de una solución de FNa es característica de formas activas de aluminio ligadas a componentes poco ordenados . La determinación del pH en una solución de FNa , test del FNa (10) , tiene un significado básicamente cualitativo, pero si se determina la cantidad de grupos OH liberados manteniendo el pH constante , test de Bracewell (16.11) , se consigue una mayor cuantificación del método.

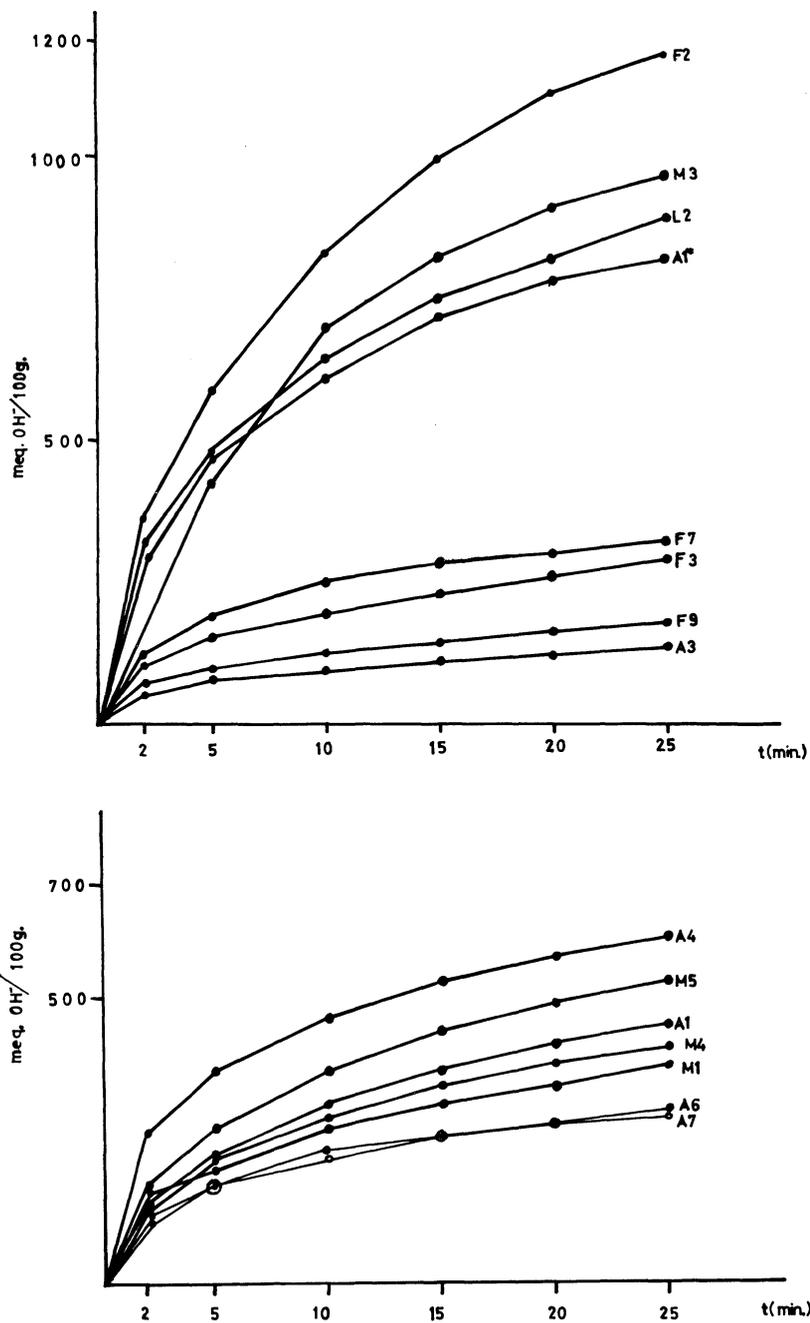


Figura 2 .  
 Reactividad al FNa de las muestras estudiadas

Los resultados del test de FNa (Tabla 5) son altos (pH medido a los 2 min. superior a 10) aunque variados en los recubrimientos no cristalinos, pero también se alcanzan valores positivos en aquellos en los que predominan las formas cristalinas, indicando la existencia de componentes de bajo rango de orden y elevada reactividad.

Las cantidades de OH liberadas frente al FNa presentan también una notable variabilidad en los no cristalinos (300 a 1200 meq/100gr) y valores normalmente inferiores a 300 meq. tanto en los cristalinos aquí estudiados como en otros que no han sido incluidos en este trabajo (28). Los resultados obtenidos son en todos los casos inferiores a los de geles de Al hidratados, que con frecuencia superan los 2000 meq.OH/100gr. (11,28).

En función del contenido en P se pueden establecer diferencias de comportamiento en los recubrimientos no ordenados (Fig.2). La reactividad, expresada en meq/100gr. y más claramente si se refiere a la superficie específica (meq./100 m<sup>2</sup>), es máxima en aquellos recubrimientos con relación Al/P más alta y mínima en los de relación mas baja, independientemente de la cantidad de SiO<sub>2</sub> que poseen. Este hecho puede explicarse por la competencia entre el anión fosfato y el fluoruro por las posiciones reactivas del Al. Sin embargo, debería esperarse una acción similar del anión silicato que no se observa en los casos estudiados.

#### Fijación de P.

Los recubrimientos no cristalinos son capaces de fijar importantes cantidades de fósforo (tabla 6) a pesar de poseer una elevada proporción de este elemento en su composición, siendo las cantidades de P retenidas más bajas cuanto menor es la relación Al/P del recubrimiento. El que estos materiales no cristalinos ricos en P sean capaces de fijar cantidades elevadas de este elemento debe atribuirse a que todavía no se ha alcanzado la relación Al/P característica de las fases cristalinas de fosfato de aluminio; incluso en un recubrimiento caracterizado como evansita se obtiene una capacidad de fijación de P de 2430 mgr. de P/100 gr.

#### Punto cero de carga.

Los PZC de cinco de los recubrimientos no cristalinos (tabla6) varían entre pH 4.90 y 5.85, dentro de los márgenes que Parks (29) señala para fosfatos hidratados de Al (4.5-6.4), coprecipitados Si-Al (4-6.5) y próximos a los de coprecipitados Si-Al-P (5.6-6.7). Los valores son por el contrario

más altos de los correspondientes a fosfatos de Al cristalinos , que se sitúan en torno a un pH de 4 .

-----

Tabla nº 6.- Datos de fijación de Fósforo y PZC.

Muestra	pH = 7		pH = 4,5		PZC
	mgr. P/100gr.	mgr. P/100 m <sup>2</sup>	mgr.P/100gr.	mgr.P/100m <sup>2</sup>	
A1	3450	10,7	4080	12,7	5,85
A1*	3300	9,1	4530	12,5	5,25
A4	3375	9,0	3630	9,6	5,15
A6	1425	4,4	1680	5,2	4,90
A7	3000	8,5	3630	10,3	5,25
A3	1425	15,3	1380	14,8	n.d.
Evansita	n.d.	n.d.	2430	n.d.	n.d.

-----

Si estos valores de PZC se comparan con los de gibbsitas cristalinas , normalmente por encima de pH 6.5 y generalmente del orden de pH 9 , o con los de óxidos hidratados de Al (pH entre 7.5 y 8.0), cabría pensar en la fijación de aniones fosfato o silicato sobre un hidróxido de Al de baja cristalinidad , ya que la presencia de aniones específicamente adsorbidos produce un desplazamiento del PZC hacia valores de pH más ácidos (30,31) . De hecho el punto cero de carga de los recubrimientos considerados disminuye al aumentar el contenido en P, lo que parece corroborar esta hipótesis , aunque no sucede lo mismo si se considera el contenido en Si o en Si y P.

#### DISCUSION.

La caracterización de recubrimientos de diferente grado de orden en fracturas y diaclasas de macizos graníticos de Galicia, compuestos esencialmente por P, Al y Si en diferentes combinaciones, confirman la hipótesis adelantada por Macías et al (3) que indicaba la posible existencia de una serie de materiales cuya composición variase entre la de fosfatos de Al, aluminosilicatos poco ordenados (alofanos geológicos , imogolita , haloisita) e hidróxidos de Al ( gel de alúmina hidratado , criptogibbsita, gibbsita) (fig.3). Iglesias (1) , estudiando materiales de estas características, mencionaba ya una posible serie continua entre silicatos de Al y fosfatos de Al hidratados .

Aunque el origen de estos recubrimientos es indudablemente una precipitación a partir de aguas que circulan por las fisuras donde se originan ,resulta complicado establecer como se produce esta precipitación para dar lugar a tan variados componentes. Caben en principio tres posibilidades :

a) Precipitación de un aluminosilicato , cristalino o no, capaz de fijar fosfato que progresivamente sustituiría grupos silicato en su estructura. Un mecanismo de este tipo ha sido utilizado por Ross y Kerr (1934) (en 25) para explicar la presencia de P en alofanos geológicos y la coexistencia de alofano y evansita (5,25) . Se ha citado también para justificar la formación de evansita y la existencia de recubrimientos con P, Al y Si en rocas graníticas (1,26). Mas recientemente Veith y Sposito (32) muestran la formación de un fosfato de fórmula  $Al(OH)_2H_2PO_4$  que se origina haciendo reaccionar aluminosilicatos no cristalinos con fosfato a pH neutro o ácido, reacción que va acompañada de liberación de grupos  $SiO_4H_4$  . Sin embargo, resultaría difícil explicar la presencia de gibbsita en estas condiciones.

b) Un segundo mecanismo podría ser la precipitación directa de un fosfato de Al no cristalino de tipo evansita con sílice ocluida. La mínima solubilidad de estos fosfatos sería a pH ácido. Hsu (33) señala la formación de precipitados de fosfato de Al amorfo con muy escasa tendencia a cristalizar como variscita y considera que productos de este tipo pueden ser los productos finales de la fertilización con P en suelos ácidos. Así mismo, en el sistema Al-P-K en medios ácidos los fosfatos que se forman son taranakitas (34,35), cuyas fases de bajo grado de orden pueden tener comportamientos próximos a la evansita . Aunque compuestos de esta naturaleza podrían actuar como precursores de los que hemos estudiado, un origen de este tipo haría difícil explicar la existencia de gibbsita en algunos recubrimientos así como la formación de costras con predominio de formas cristalinas .

c) La tercera posibilidad sería la adsorción de fosfato y/o silicato sobre un hidróxido de Al de baja cristalinidad . Un mecanismo de este tipo podría explicar la formación de todos los componentes que se han identificado en los recubrimientos, tal como se esquematiza en la figura 4. Uno de los inconvenientes que plantea esta explicación está en que muchas de las propiedades estudiadas se relacionan con la cantidad de P o con la relación Al/P de los recubrimientos pero no con el silicio, que debería ejercer una acción similar a la del P. Es posible que la coexistencia de diferentes formas de síli-

ce (cuarzo , cristobalita y en componentes con Al y P ) difíciles de separar cuantitativamente pero cuya existencia puede deducirse de los diferentes métodos de disolución selectiva utilizados, enmascare un efecto del anión silicato similar al del anión fosfato, pero aún considerando que sólo la sílice soluble en sosa o en  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  en frío es la que forma parte de compuestos con Al,P y Si no hay relación entre las propiedades de los recubrimientos y el contenido en silicio o silicio y fosforo. En este supuesto, la composición molar de los recubrimientos en el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  se aproxima a la de fosfatos de Al tipo wavellita o crandallita, más claramente si se incluye en su composición el P que son capaces de fijar (Fig.3) .

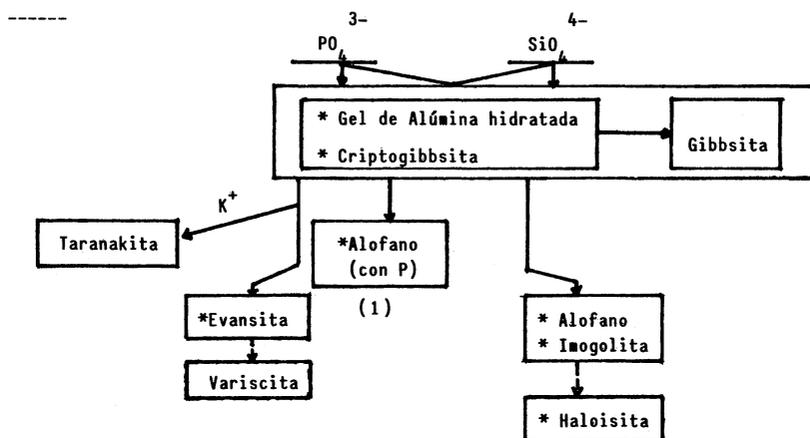


Fig. 4.- Posibles vías de evolución de un hidróxido de Al de baja cristalinidad en presencia de iones fosfato y/o silicato.

\* Componentes identificados en la meteorización y recubrimientos de rocas graníticas.

(1) Evolución hacia formas cristalinas impedida por el ion fosfato.

-----

Aunque con los datos que poseemos no es posible inclinarse definitivamente por ninguno de los mecanismos citados, es evidente la existencia de combinaciones muy diversas de P, Al y Si formados por precipitación a partir de aguas que circulan por fracturas y diaclasas de los macizos graníticos

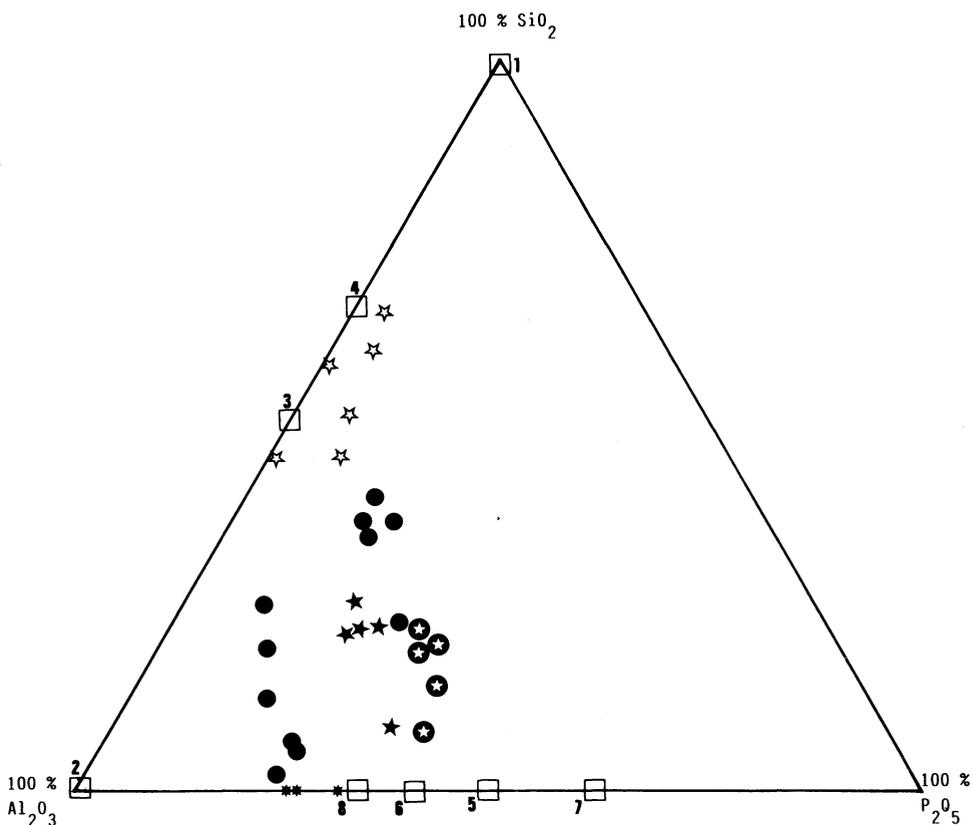


Fig 3 . COMPOSICION MOLAR ( $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS. COMPARACION CON OTROS COMPONENTES CRISTALINOS Y NO CRISTALINOS.

- |   |  |   |                        |
|---|--|---|------------------------|
| ● | Recubrimientos no cristalinos  | 1 | Opalo, cuarzo          |
| ☆ | Alofano (White,1953;Chuchrov et al. 1963 ;<br>Yoshinaga y Aomine, 1962; Weaver y Pollard,1975) | 2 | Gibbsita               |
| * | Evansita (Rosas da Silva, 1935; Parga Pondal,1927)   | 3 | Imogolita              |
| ★ | Recubrimientos no cristalinos (fracción soluble<br>en NaOH).                                   | 4 | Caolinita              |
| ⊙ | Recubrimientos no cristalinos (fracción soluble<br>en NaOH añadiendo el P fijado a pH 4.5)     | 5 | Variscita              |
|   |  | 6 | Wavellita, Crandallita |
|   |  | 7 | Taranakita             |
|   |  | 8 | Augellita              |

y que evolucionan hacia mezclas de fosfato de Al, gibbsita, materiales alofánicos de relación sílice/alúmina variable y filosilicatos 1:1 de bajo orden. En el intervalo de pH 5-7, la dirección de esta evolución depende de las proporciones relativas de los elementos presentes y de las condiciones específicas de cada microsistema.

Para conocer las relaciones con los posibles equilibrios con intervención de los elementos Al, Si, P y Ca se han tomado muestras de aguas de escorrentía, drenaje interno, fuentes y solución del suelo obtenida por desplazamiento (36) en un área (Monte Meda, Padrón) en la que son muy frecuentes los recubrimientos ricos en P. En las muestras filtradas se determinaron las concentraciones de Ca, Mg, Na, K, Al y Si así como el pH. Los niveles de P no pudieron ser determinados por encontrarse por debajo del límite de sensibilidad del método colorimétrico utilizado (complejo molibdico azul). Estos datos se llevan a diagramas de equilibrio elaborados por Lindsay (37) y Vieillard (38), transformando los resultados de la concentración total de Al en actividad de  $Al^{+3}$  según las relaciones de actividades (al pH de la muestra) de las formas iónicas de Al descritas por Marion et al. (39). En la tabla 7 se encuentran los datos necesarios para la construcción de los diagramas y en la fig. 5 se representan los campos de estabilidad obtenidos, bien entendido que no se conoce con precisión el valor de P en solución y por tanto la actividad de las distintas formas iónicas de este elemento. En cualquier caso hay varios aspectos significativos que permiten tener un mayor conocimiento de los equilibrios que afectan a los elementos P, Al y Si en los sistemas superficiales de Monte Meda. En primer lugar, todas las muestras (escorrentía, fuentes, solución del suelo) están a la derecha de la línea de sobresaturación en gibbsita (fig.5 a) por lo que según este diagrama, dependiendo de la actividad de  $H_2PO_4^-$ , las fases estables serían la variscita o la gibbsita; además, cuanto más elevado sea el valor de  $(\log. Al^{+3} + 3pH)$  (mayor en la solución desplazada), menos P se requeriría para alcanzar la saturación y por tanto la precipitación del fosfato de Al, según se indica en la fig. 5a. Esto nos lleva a la conclusión de que la formación de gibbsita y/o fosfato de Al es la asociación favorecida termodinámicamente en los períodos de mayor dilución que son los que se han analizado (Enero-Abril), mientras que en el resto del año los valores se desplazan hacia el campo de estabilidad de la caolinita (40) y por tanto se precisarían mayores concentraciones de P para alcanzar la saturación en variscita. Esto parece indicar

Tabla Nº 7.- Datos de aguas de fuentes,escorrentía y solución del suelo en Monte Meda (Padrón)

Muestra	Fecha muestreo	pH	Al <sup>+3</sup> +3pH	log.Ca <sup>+2</sup> + 2pH	log. SiO <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	Facies en equilibrio *
Escorrentia superficial	25-I-80	5,5	8,1	6,3	-4,12	K-W
" "		6,1	>9,8	7,6	-4,17	K-W
" "		5,75	9,4	7,2	-4,16	K-W
" "		6,25	>9,7	7,9	-4,09	K-W
Drenaje ladera		5,75	9,4	7,6	-4,45	Gb-A
" "		5,80	9,4	7,5	-4,45	Gb-A
Fuente		5,25	8,9	5,8	-4,07	K-W
Escorrentia superficial	21-III-80	5,70	9,0	6,4	-4,07	K-W
" "		5,90	>9,3	7,8	-3,94	K-C
" "		6,00	>8,6	7,7	-3,96	K-W
Fuente		5,10	9,5	5,5	-3,97	K-W
" "		6,15	>9,2	7,6	-4,14	K-W
Drenaje ladera	17-IV-80	6,55	>11,0	9,4	-4,07	K-W
" "		6,85	>11,8	8,7	-4,13	K-W
Cambisol A	25-I-80	4,65	8,9	5,2	-4,2	A
AB		6,35	>12,1	9,1	-4,4	A-Gb
Cambisol Au1		4,85	9,4	5,0	-4,3	A
Au2		6,75	>13,3	9,8	-4,2	A
Cambisol A		6,35	>12,1	8,4	-4,5	A-Gb
Bw		5,30	10,4	6,3	-4,5	A-Gb
Ranker A		4,60	9,6	5,3	-4,3	A
Ranker A		4,20	8,9	4,8	-3,3	K-A
Cambisol A	21-III-80	4,60	9,3	4,9	-4,6	Gb
Cambisol Au1		5,25	10,0	5,7	-4,6	Gb
Au2		6,10	>10,3	7,5	-4,2	A
Cambisol A		5,20	10,1	5,9	-4,6	Gb
Bw		4,55	8,8	4,3	-4,7	Gb
Ranker A		5,15	10,2	6,3	-4,3	A
Ranker A		5,95	>10,9	7,7	-3,9	K-C
Cambisol Au1		4,90	9,7	5,7	-4,0	K-W
Au2		6,05	>11,2	8,1	-4,1	K-W

\*Variable según la actividad de PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>. Según diagramas de Vieillard (1978) ; K = Caolinita; Gb = Gibbsita ; W = Wavellita ; A=augelita ; C = Crandallita .

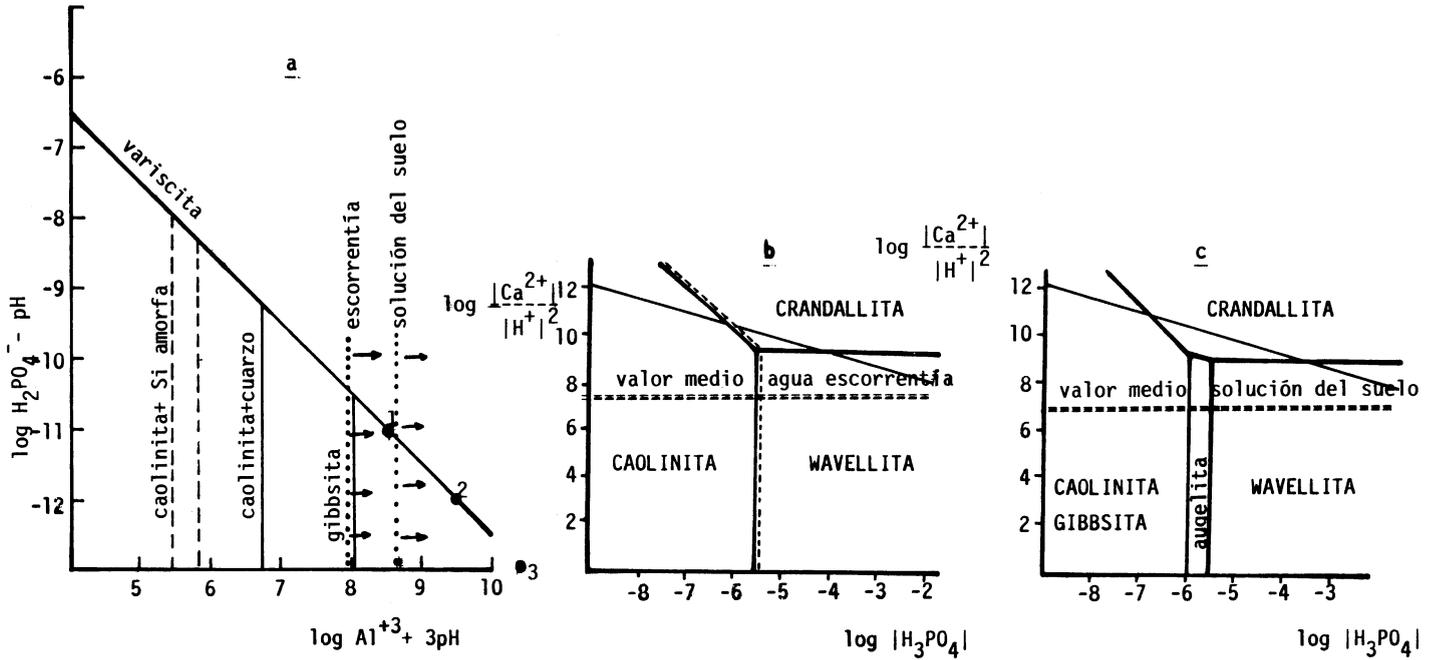


Figura 5.- Diagramas de Lindsay (a) y Vieillard (b y c).

b :  $\log |H_4SiO_4| = -4.10$  \_\_\_\_\_ C :  $\log |H_4SiO_4| = -4.42$

$\log |H_4SiO_4| = -4.18$  -----

- a : 1 saturación en variscita con 3-0.03 ppm de P (pH 5-7)  
 2 " " " con 0.3-0.003 ppm de P (pH 5-7)  
 3 " " " con 0.03-0.0003 ppm de P (pH 5-7)

que el equilibrio caolinita-variscita no debe producirse con tanta frecuencia como el de gibbsita-variscita . De hecho cuando aparecen fosfatos de Al con frecuencia van acompañados por pequeñas cantidades de gibbsita pero muy pocas veces por minerales del grupo de los filosilicatos 1:1 .

Parece por tanto que la formación de los recubrimientos más pobres en Si (fosfatos de Al y/o gibbsita) estará favorecida en los microambientes y épocas de mayor dilución y menor tiempo de residencia. Al contrario la caolinita se vería favorecida por condiciones que originen una mayor concentración de silicio en solución .

La información de los diagramas de Veillard resulta mas completa ya que introducen además de P y Al los elementos Si y Ca . Los valores de la actividad del  $H_4SiO_4$  (tabla 7) indican que los medios analizados no son ricos en este componente, siendo la actividad menor en la solución desplazada (media -4,3) que en las fuentes y aguas de escorrentía (media -4,1). En ambos casos estas concentraciones eliminan la posibilidad de formación o persistencia de forma estable de filosilicatos 2:1 del tipo de las smectitas. Los valores de la relación  $\log(Ca^{+2}/(H^+)^2)$  eliminan además a los compuestos con Ca como formas estables (montmorillonita-Ca, crandallita y los diversos tipos de apatito). En la tabla 7 se dan las facies en equilibrio para cada una de las muestras pudiendo observarse que en las aguas de escorrentía predominan las asociaciones caolinita-wavellita mientras que en la solución del suelo hay una mayor estabilidad de la augelita y/o gibbsita. La saturación del fosfato exige concentraciones de fósforo no muy elevadas, del orden de 0,03 a 0,1 ppm. en el caso de los sistemas más pobres en sílice, donde es posible la formación de augellita, y entre 0,1 y 0,3 ppm. de P para el equilibrio caolinita-wavellita (fig. 5 b y c ).

La aportación de estos equilibrios nos lleva a la conclusión de que un precipitado de fosfato de Al amorfo solo o acompañado de gibbsita es posible en las condiciones de mayor dilución (menores actividades de  $Ca^{+2}$  y  $SiO_2$  ) , mientras que cuando se originan los minerales silicatados no parece tan favorable la formación simultánea de fosfatos. Un esquema cualitativo de estas relaciones vendría dado por los equilibrios que se señalan en la figura 6. siendo lo más frecuente en los sistemas de alteración de rocas graníticas de Galicia la formación de caolinita y en los microsistemas o épocas de mayor drenaje, dilución , etc. la gibbsita y los fosfatos de Al que se formarían más fácilmente en estas últimas condiciones (la relación de movilidades,

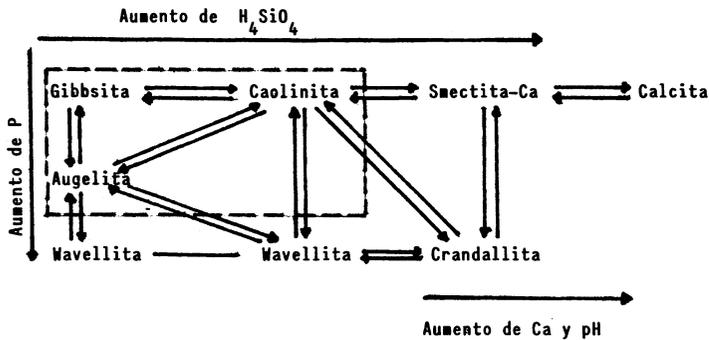


Fig. 6.- Equilibrios más frecuentes en medios graníticos de Galicia en el sistema Al-P-Si-Ca

-----

al menos en los medios con escasa actividad de la materia orgánica, sigue el orden  $Ca \gg Si > P > Al$ ). Si las formas amorfas mantienen unas relaciones similares, tendríamos una precipitación de gel de alúmina (cripto-gibbsita) y/o fosfatos de aluminio del tipo de la evansita en los medios más diluidos y de imogolita, alofanos y similares en los que permiten una mayor concentración de silicio. Lógicamente los equilibrios también experimentan un desplazamiento estacional por efecto de la variación de las precipitaciones en uno u otro sentido .

#### BIBLIOGRAFIA.

- 1.- IGLESIAS, L. (1972) - Descripción de 3 yacimientos gallegos de evansita Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat., 37, 319-324.
- 2.- PARGA, I. (1927) - Análisis de evansitas de 3 localidades gallegas. Arch. Sem. Est. Galegos., 1, 245-247.
- 3.- MACIAS, F.; GUITIAN, R. F.; GARCIA-RODEJA, E.; VIDAL, J. R. (1980) - Componentes no cristalinos y cristalinos (gibbsita y caolinita) en los productos de neoformación de rocas graníticas de Galicia. Cuadernos Lab. Xeol. Laxe, 1, 51-67.
- 4.- VIDAL, J. R. (1983) - El cuaternario de la Provincia de La Coruña. Geomorfología granítica, modelos elásticos para formación de cavidades. Tesis. Univ. Complutense de Madrid .
- 5.- GALAN, E.; MIRETE, S. (1979) - Introducción a los minerales de España. IGME Serv. Publ. Ministerio de Industria.

- 6.- GUITIAN,R.F.(1980)- Estudio de las materias primas cerámicas gallegas. Tesis.Univ. Santiago de Compostela.
- 7.- HASHIMOTO,I.M.; JACKSON,M.L. (1960) -Rapid dissolution of allophane and kaolinite and halloysite after desidratacion. Clays Clay Min.,7,102-113.
- 8.- McKEAGUE,J.A.;DAY,J.H.(1966) - Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aid in differentiating various classes of soils.Can.J.Soil.Sci.,46,13-22.
- 9.- FOLLET,E.A.C.;Mc HARDY,V.J.; MITCHELL,B.D.;SMITH,B.F.L.(1965) - Chemical dissolution techniques in the study of soil clays ,I y II .Clay Min. 6 , 23-43.
- 10.- FIELDS,M,;PERROT,K.W. (1966) - The nature of allophane in soils.III.Rapid field and laboratory test for allophane.N.Z.J.Sci,9,623-629.
- 11.- PERROT,K.W.;SMITH,B.F.L.; INKSON,R.H.E.(1976) - The reaction of fluoride with soils and soil minerals.J.Soil.Sci.,27,58-67.
- 12.- KAWAI,K (1980) - The relationship of P adsorption to amorphous Al for characterizing Andosols.Soil Sci.,129,186-190.
- 13.- HEILMAN,M.D.;CARTER,D.L.;GONZALEZ,C.L. (1965)- The EGME technique for determining soil surface area.Soil Sci.,100,409-413.
- 14.- VAN RAIJ,B;PEECH,M (1972) - Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics.Soil Sci.Plant Nutr.,24,145-151.
- 15.- WADA,K (1978) - Allophane and Imogolite.En T.Sudo y S.Shimoda (ed): "Clay Minerals of Japan" .Developments in sedimentology, 26,143-187.Elsevier Amsterdam.
- 16.- BRACEWELL,J.M.;CAMPBELL,A.S.; MICHELL,B.D.(1970) - An assesment of some thermal and chemical techniques used in the study of poorly ordered aluminosilicates in soil clays. Clay Min.,8 ,325-335.
- 17.- FARMER,V.C.;RUSELL,J.D.(1967) - Infrared absortion spectrometry in clay studies .Clays Clay Min.,15,121-142.
- 18.- WADA,K (1967) - A structural scheme of soil allophane.Am.Min.,52,690-708.
- 19.- FARMER,V.C. (1974) - The infrared spectra of minerals -Min.Soc. ,London
- 20.- FARMER,V.C.;FRASER,A.R.;RUSELL,J.D.; YOSHINAGA,N.(1977) - Recognition of imogolite structures in allophanic clays by IR spectroscopy.Clay Min.,12 55-57.
- 21.- FARMER,V.C.;FRASER,A.R.;TAIT,J.M. (1979) - Characterization of the chemical structures of natural and synthetic gels and sols by IR spectroscopy Geoch. et Cosmoch.Acta ,43,1417-1420.
- 22.- WHITE,W.A. (1953)-Allophanes from Lawrence County.Am.Min.,38, 634-642
- 23.- CHUCKHROV; F.V. et al (1963) - en (25) .
- 24.- YOSHINAGA,N.;AOMINE,S (1962) -Imogolite in some Ando Soils .Soil Sci. Plant Nutr.,8, 6-13.
- 25.-WEAVER,C.E.;POLLARD,L.D. (1975) -The chemistry of clay minerals.Dev. in sedimentology ,15.Elsevier.Amsterdam.

- 26.- ROSAS DA SILVA (1935) - Depositos de evansita nos granitos do Porto.Pub do Museu e Lab.Min.e Geol.De Porto , 4-8 .
- 27.- FERNANDEZ,M.J.(1982) -Estudio comparativo entre aluminosilicatos sintéticos y naturales de bajo grado de cristalinidad .Trab. Licenciatura.Fac. Química.Univ.Santiago.
- 28.- GARCIA-RODEJA,E.(1983) -Componentes no cristalinos en suelos de Galicia Distribución ,Naturaleza y Propiedades.Tesis.Univ. Santiago.
- 29.- PARKS,G.A. (1967) :Aqueous surface chemistry of oxide and complex oxide minerals.En: Equilibrium concepts in natural water systems.Adv. in Chemistry series 67,121-160.Am.Chem.Soc.Publ.
- 30.- HENDERSHOT,W.H.;LAVKULICH,L.M.(1978) - The use of ZPC to asses pedogenic development.Soil Sci.Soc.Am.J.,42,468-472.
- 31.- PARKS,G.A.(1965) - The isoelectric points of soil oxides, soil hydroxides and aqueous hydroxy complex systems .Chem.Rev.,65,177-198.
- 32.- VEITH,J.A.;SPOSITO,G (1977) -Reactions of aluminosilicates ,aluminium hydrous oxides and aluminium oxides with orthophosphate:the formation of X-ray amorphous analogs of variscite and montebasite .Soil Sci.Soc.Am.J. , 41,870-876.
- 33.- HSU,P (1982)-Crystallization of variscite at room temperature.Soil Sci, 133, 305-313.
- 34.- KIM,Y.K.;GURNEY,E.L.;HATFIELD,J.D.(1983) - Fixation kinetics in Potassium Aluminun-Orthophosphate Systems.Soil Sci.Soc.Am.J.,47,448-454
- 35.- KIM,Y.K.;GURNEY,E.L.;HATFIELD,J.D. (1983) - Fixation kinetics in Potassium-Iron-Orthophosphate Systems.Soil Sci.Soc.Am.J., 47,455-462.
- 36.- FERNANDEZ MARCOS,M.L.;MACIAS,F.;GUITIAN OJEA,F (1980) - Estudio comparativo de dos métodos de obtención de la solución del suelo. Aplicación al estudio de la solución de suelos podsólicos de Galicia.An.Edafol.Agrob. , 39,1587-1607.
- 37.- LINDSAY,W.L. (1979) - Chemical equilibria in soils.John Wiley and sons.
- 38.- VIEILLARD,P (1978) - Géochimie des phosphates .Etude thermodynamique: Application à la gènesis et à l'alteration des apatites.Tesis.Univ.Strasbourg Inst.de Geologie nº 51 .
- 39.- MARION,G.M.; HENDRICKS,D.M.;DUTT,G.R.;FULLER,W.H. (1976)- Aluminium and silica solubility in soils .Soil Sci.,121,76-82.
- 40.- GARCIA PAZ,C.;MACIAS,F.;DIAZ-FIERRROS,F (1977) - Relación entre la composición química de las aguas superficiales y la mineralogía de los suelos de Galicia. Acta Científica Compostelana,14,337-363.